

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327713

(P2000-327713A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 F	8/00	C 0 8 F	8/00
	2/38		2/38
	20/10		20/10
	20/42		20/42

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-143712

(22) 出願日 平成11年5月24日 (1999. 5. 24)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 笥 鷹磨

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 脇屋 武司

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法及び、末端に官能基を有するビニル系重合体

(57) 【要約】

【課題】 末端に官能基を有するビニル系重合体を容易かつ実用的に製造し得る製造方法及び、種々の機能材として有用な前記重合体の提供。

【解決手段】 連鎖移動剤として、少なくとも2個のヨウ素原子を含有し、該ヨウ素化合物が、芳香族環に結合した炭素原子に結合した構造を有するヨウ素化合物を用い、ビニル系単量体と上記連鎖移動剤とを含む系でラジカル重合反応を行い、末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成した後、有機錫存在下に-NR₂H基と末端に導入する官能基とを有する化合物を反応させて、上記ビニル系重合体末端のヨウ素原子を官能基を有する基で置換することにより、末端に官能基を導入する末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法及びこの方法によって得られたM_nが500〜50万の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【解決手段】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 連鎖移動剤として、少なくとも2個のヨウ素原子を含有し、該ヨウ素原子が、芳香族環に結合した炭素原子に結合した構造を有するヨウ素化合物を用い、ビニル系単量体と前記連鎖移動剤とを含む系でラジカル重合反応を行い、末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成した後、前記ビニル系重合体末端のヨウ素原子を官能基を有する基で置換することにより、末端に官能基を導入する際に、有機錫化合物存在下で、分子内に-NRH基（Rはアルキル基または水素原子を表す）と末端に導入する官能基を少なくとも1個以上有する化合物を反応させることを特徴とする末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

【請求項2】 末端に導入する官能基が、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、ビニル基及びシリル基よりなる群から選ばれる官能基であることを特徴とする請求項1記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

【請求項3】 ビニル系単量体が、（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

【請求項4】 ビニル系単量体が、（メタ）アクリロニトリルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法を用いて製造されたビニル系重合体であって、数平均分子量が500～500000であり、末端官能基導入率が90%以上であることを特徴とする末端に官能基を有するビニル系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法、及び、上記製造方法を用いて製造される末端に官能基を有するビニル系重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に官能基が導入された重合体は、そのもの単独、又は、硬化剤と組み合わせて架橋することにより、耐熱性、耐水性、耐久性等に優れた硬化物を得ることができることが知られている。末端に官能基を有することで、架橋による網状化だけでなく、末端同士の間架橋による鎖延長が効率的に起こるため、直鎖状に鎖延長された高分子量体を形成することができ、伸びや引っ張り強度に優れた樹脂が得られる。

【0003】末端に官能基を有する重合体に関しては、ゴム系の重合体については、現在までに多くのリビング重合法による合成例が報告されており、リビングアニオン重合による両末端に官能基を有するポリブタジエンの合成（日本ゴム協会誌、48巻、5号、263頁、1975年）、イニファーター法による両末端に水酸基を有

するポリクロロブレンの合成（特開平3-287613号公報）等が報告されている。また、ポリプロピレングリコール骨格の両末端水酸基ポリマーも、ウレタン接着剤やシーリング材の原料、エポキシ系接着剤の改質剤として使用されている。その他、また、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤のようなポリエステル樹脂も多く用途に使用されている。これら以外の樹脂、特に（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリルを含む極性の高いビニル系単量体については、末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法は未だ実用化されていないのが現状である。

【0004】このような末端に置換基が導入されたアクリル重合体を製造する方法として、例えば、特開平5-255415号公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用い、両末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル重合体を合成する方法が開示されている。

【0005】また、特開平5-262808号公報には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用い、両末端にヒドロキシル基を有するアクリル重合体を合成し、更に、末端のヒドロキシル基を利用し、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル重合体を合成する方法が開示されている。しかしながら、これらの合成方法では、前述の方法においては、両末端に確実に官能基を導入することは難しく、また、後述の方法においては、ヒドロキシル基を有する重合体を合成する際に、重合単量体と同量以上の大量のジスルフィド化合物を使用しなければ、副反応である停止反応や連鎖移動反応を抑制できないという問題があった。

【0006】また、近年、リビングイオン重合、リビングラジカル重合等のリビング重合法による重合が盛んに研究されている。これらの重合法により行う重合体の合成では、分子量や分子量分布の制御が容易であると共に、リビング末端の活性基を任意の置換基へ変換することにより、末端に官能基を有する重合体の製造を比較的に容易に行うことができる。

【0007】このようなリビング重合法を利用し、末端に官能基を有する重合体を製造する方法としては、例えば、特表平4-501883号公報に、アニオン重合を用いて末端に官能基を有する（メタ）アクリル酸マクロモノマーを合成する方法が開示されている。しかしながら、アニオン重合の場合、禁水条件や低温条件でなければ、停止反応や連鎖移動反応の制御ができず、反応がリビング的に進行しないため、末端の変換も不可能となり、実用性に欠けるという問題点があった。

【0008】例えば、リビングラジカル重合は、反応条件、操作の簡便性の観点から注目されており、特開平9-272714号公報には、有機ハロゲン化合物やハロゲン化スルホン化合物を開始剤とし、金属錯体を触媒として用いた、末端にアルケニル基を有する（メタ）アク

リル系重合体を製造する方法が開示されている。しかしながら、このような金属錯体を触媒とした重合方法では、樹脂の精製工程での金属の洗浄が困難であるという工業生産上の問題点を抱えていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の末端に官能基を有する重合体、特にアクリル系重合体の製造方法の問題点に鑑み、末端に官能基を有するビニル系重合体を容易、かつ、実用的に製造することができる製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、種々の機能材料の製造原料として有用な末端に官能基を有するビニル系重合体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の本発明は、連鎖移動剤として、少なくとも2個のヨウ素原子を含有し、該ヨウ素原子が、芳香族環に結合した炭素原子に結合した構造を有するヨウ素化合物を用い、ビニル系単量体と前記連鎖移動剤とを含む系でラジカル重合反応を行い、末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成した後、前記ビニル系重合体末端のヨウ素原子を官能基を有する基で置換することにより、末端に官能基を導入する際に、有機錫化合物存在下で、分子内に-NRH基(Rはアルキル基または水素原子を表す)と末端に導入する官能基を少なくとも1個以上有する化合物を反応させることを特徴とする末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法を提供する。

【0011】また、請求項2記載の本発明は、末端に導入する官能基が、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、ビニル基及びシリル基よりなる群から選ばれる官能基であることを特徴とする請求項1記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法を提供する。また、請求項3記載の本発明は、ビニル系単量体が、(メタ)アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法を提供する。また、請求項4記載の本発明は、ビニル系単量体が、(メタ)アクリロニトリルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法を提供する。また、請求項5記載の本発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法を用いて製造されたビニル系重合体であって、数平均分子量が500～500000であり、末端官能基導入率が90%以上であることを特徴とする末端に官能基を有するビニル系重合体を提供する。以下に本発明を詳述する。

【0012】本発明の製造方法においては、まず、ビニル系単量体と連鎖移動剤とを含む系で重合反応を行い、末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成する。

【0013】本発明で用いるビニル系単量体としては、

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン誘導体、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アミド、ハロゲン化ビニル、ビニルエステル、(メタ)アクロレイン、マレイン酸誘導体、フマル酸誘導体等が挙げられる。これらのビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。これらのなかでは、(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリロニトリルが好ましい。なお、例えば、上記(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸、又は、メタクリル酸のことを意味する。

【0014】上記(メタ)アクリル酸エステルとしては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ベンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル等が挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0015】本発明において用いる連鎖移動剤としては、少なくとも2個のヨウ素原子を含有し、該ヨウ素化合物が芳香族環に結合した炭素原子に結合した構造を有するヨウ素化合物を用いる。このような、上記構造を有するヨウ素化合物を用いることにより、末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を容易に得ることができる。上記芳香環としては特に限定されず、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。

【0016】上記芳香族環には、必要に応じて、1個以上の置換基が導入されていてもよい。上記置換基としては、ラジカル重合反応を阻害するものでなければ特に限定されず、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシル基、チオニル基等が挙げられる。これらの置換基は単独で導入されていてもよく、2種以上が導入されていてもよい。

【0017】また、ヨウ素原子及び上記芳香環が結合している炭素原子には、必要に応じて、1個又は2個の置換基が結合していてもよい。上記置換基としては、ラジカル重合反応を阻害するものでなければ特に限定されず、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシ

ル基、チオニル基等が挙げられる。これらの置換基は1種類のみが結合していてもよく、2種類以上が結合していてもよい。

【0018】このようなヨウ素化合物としては、具体的には、例えば、1, 3-ビス(ヨードメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(ヨードメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ヨードメチル)ベンゼン、ジフェニルジヨードメタン、4, 4'-ビス(ヨードメチル)ビフェニル、ビス(4-ヨードメチルフェニル)メタン、4, 4'-ビス(ヨードメチル)ジフェニルエーテル、1, 5-ビス(ヨードメチル)ナフタレン、2, 6-ビス(ヨードメチル)ナフタレン、2, 4, 6, 8-テトラキス(ヨードメチル)ナフタレン、2, 6-ビス(ヨードメチル)アントラセン、9, 10-ビス(ヨードメチル)アントラセン、1, 4, 5, 8-テトラキス(ヨードメチル)アントラセン等が挙げられる。

【0019】これらのなかでは、分子内に2個のヨウ素原子を有するヨウ素化合物からは直鎖状のポリマーが生成し、分子内に3個以上のヨウ素原子を有するヨウ素化合物からは、スター型のポリマーが生成しやすい。これらの中でも、分子内に2個のヨウ素原子を有するヨウ素化合物は、分子の両末端にヨウ素原子が付加したポリマーを重合でき、それを官能基に置換することで、両末端に官能基を有する線状のポリマーが得られることから、これを主原料とすることで、鎖延長による高分子量化が効率的に行えるという点で好ましい。

【0020】上記末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成する際に、上記ヨウ素化合物を連鎖移動剤として用いて、上記ビニル系単量体をラジカル重合させる方法は、特に限定されず、例えば、ラジカル重合開始剤を使用する方法；放射線、光、紫外線、レーザー光等を照射する方法、加熱する方法等が挙げられる。

【0021】上記ラジカル重合開始剤を使用する方法では、ラジカル重合開始剤として、熱、光、放射線、酸化還元化学反応等によりラジカルを発生する化合物を用いることができる。

【0022】このようなラジカル重合開始剤としては、例えば、パーオキシカーボネート、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド(ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等)、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物；過酸化水素-第一鉄系、過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系等のレッドックス開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合温度等の重合条

件に応じて適宜選択すればよい。また、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0023】上記ラジカル重合開始剤の量は、重合を開始させることができる量であれば特に限定されないが、少なすぎると、重合反応が遅く、しかも重合率が低くなる場合がある。一方、上記ラジカル重合開始剤の量が、多すぎると、重合反応を制御することが難しくなることがある。そのため、ヨウ素化合物1モルに対して、0.02~20モルが好ましく、0.05~10モルがより好ましい。

【0024】また、放射線、光、紫外線、レーザー光等を照射する方法では、必要に応じて、アゾ化合物、過酸化物、カルボニル化合物、硫黄化合物、色素等の光増感剤を添加してもよい。これらの光増感剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0025】上記ラジカル重合により末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成する具体的な方法としては特に限定されず、従来公知の重合方法が使用可能であり、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等を用いることができる。

【0026】これらの重合方法のなかで、溶液重合法を用いる場合には、重合溶媒として、ラジカル重合を阻害しないものを用いる。このような重合溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの重合溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0027】上記末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成する際の反応温度は特に限定されず、使用するビニル系単量体の種類やラジカル重合開始剤の種類に応じて、一般的な反応温度を適宜選択すればよい。好ましくは、-30~120℃である。

【0028】上記方法により得られる末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体は、上記ビニル系単量体の重合物の末端に、直接、ヨウ素原子が結合しているものだけでなく、上記ビニル系単量体の重合物の末端に、他の単量体が重合し、更にその末端にヨウ素原子が結合したものであってもよい。上記他の単量体としては、上記ビニル系単量体の重合物の末端に重合できるものであれば特に限定されず、例えば、ハロゲン化ビニル系単量体、

(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、スチレン系単量体、アクリルアミド系単量体、アクリロニトリル等が挙げられる。これらの他の単量体は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0029】本発明の製造方法では、ヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成した後、上記ビニル系重合体末

端のヨウ素原子を官能基を有する基で置換することにより、末端に官能基を導入する。

【0030】上記ビニル系重合体の末端に導入する官能基としては、経時的に遊離するものでなければ特に限定されず、例えば、ハロゲン基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオニル基、エポキシ基、ビニル基、シリル基、エチニル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基等が挙げられる。これらのなかでは、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、ビニル基、シリル基が好ましい。なお、上記シリル基は、ヒドロシリル基、ヒドロキシシリル基、アルコキシシリル基を含むものとする。

【0031】さらに本発明では、末端に官能基を導入する方法として、ヨウ素-アミノ置換反応にて末端のヨウ素を官能基で置換する際に、有機錫化合物の存在下で、末端処理剤として分子内に-NRH基（Rはアルキル基又は水素原子を表す）と目的とする官能基を少なくとも1個以上有する化合物を反応させることを特徴とする。この際の末端処理剤としては、例えば、アミノエタノール、エチレンジアミン、グリシン、p-アミノスチレン、3-アミノプロピトリエトキシシラン等が好ましく用いられる。

【0032】本発明における上記有機錫化合物は、触媒として用いられるもので、その種類は、特に限定されず、例えば、チンジオクタノエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンマ-カプチド、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジブチルチンニ-カプチド、ジオクチルチンチオカルボキシレート、ビス（トリブチルチン）オキサイド、ビス（トリフェニルチン）オキサイド、ジブチルチンジクロライド、ジブチルチンマレエート、ジブチルチンオキサイド、ジメチルチンジクロライド、ジオクチルチンマレエート、ジオクチルチンオキサイド、ジフェニルチンジクロライド、テトラブチルチン、テトラエチルチン、テトラメチルチン、テトラフェニルチン、チンオキサレート、トリブチルチンアセテート、トリブチルチンクロライド、トリメチルチンクロライド、トリフェニルチンアセテート等が挙げられる。これらの中でも、特にチンジオクタノエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジマレエートが好適に使用される。これらの他の単量体は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0033】使用される有機錫化合物の量は特に限定されないが、好適な添加量は、ヨウ素化合物1モルに対し、0.001~20モルの範囲であり、さらに好適には0.01~10モルである。0.001モルより少ないと末端変換反応が遅くなり、20モルより多すぎると重合体からの除去が困難である。

【0034】上記した本発明の末端に官能基を有するビニル重合体の製造方法を用いることにより、末端に官能

基を有するビニル重合体を容易、かつ実用的に製造することができる。

【0035】本発明の製造方法を用いて製造される末端に官能基を有するビニル重合体は、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法を用いて製造されたビニル系重合体であって、数平均分子量が500~500000であり、末端官能基導入率が90%以上のものが好ましい。上記平均分子量が500未満では、製造する過程で鎖延長のために大量の架橋剤が必要となるので実用的でなく、500000を超えると、製造する過程で鎖延長が起こりにくくなり、未反応のオリゴマーが残る結果、重合体から得られる硬化物の耐熱性が悪くなる。また、上記末端官能基導入率が90%未満では、上記末端に官能基を有するビニル重合体を機能材料の製造原料として使用した際に、製造される機能材料に所望の特性を付与できないことがある。

【0036】上記末端官能基導入率とは、本発明の製造方法により得られたビニル系重合体の末端に実際に導入された官能基数の、ビニル系重合体の末端に導入される官能基数の理論値に対する百分率である。上記ビニル系重合体の末端に実際に導入された官能基数は、従来公知の測定方法を用いて算出することができる。

【0037】このような末端に官能基を有するビニル重合体は、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート等の樹脂、粘着剤、接着剤、シーリング材、フォーム材料、塗料、粉体塗料、熱可塑性エラストマー、フィルム材料、成形材料、樹脂改質剤、コーティング剤、制振材、半導体封止剤、止水剤、人工大理石等の原料として好適に用いることができる。

【0038】（作用）本発明において、連鎖移動剤として用いる上記構造を有するヨウ素化合物は、電子供与性である芳香族環が結合した炭素原子にヨウ素原子が結合しているため、炭素-ヨウ素結合のラジカル解離が起こりやすく、ラジカル解離が起こった後には、芳香族環の π 電子によるラジカル安定化効果のため、生成した炭素ラジカルの連鎖移動性が高く、反応の制御が容易となると考えられる。従って、ビニル系単量体と上記連鎖移動剤とを含む系でラジカル重合反応を行い、末端にヨウ素原子を有するビニル系重合体を合成した後、前記ビニル系重合体末端のヨウ素原子を官能基を有する基で置換することにより、末端に官能基を導入する際に、有機錫化合物存在下で、分子内に-NRH基（Rはアルキル基または水素原子を表す）と末端に導入する官能基を少なくとも1個以上有する化合物を反応させることにより、末端ヨウ素原子と導入官能基を有する基との置換反応性を高めることが可能となった。

【0039】

【実施例】以下に本発明の実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0040】(実施例1)重合開始剤として2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.6 gを用い、この重合開始剤と表1に記載のモノマー、溶剤及びヨウ素化合物とを1リットルの4ツ口セパラブルフラスコに入れ、セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた後、容器内をバブリングにより窒素置換した。続いて、窒素ガスを流入させながら、100rpmで攪拌し、重合器内を70℃に維持したまま6時間重合を行った。重合終了後、表1に記載の末端処理剤と有機錫化合物を添加し、120℃にて4時間反応を行い重合物Aを得た。反応終了後、未反応モノマー、未反応末端処理剤、及び、溶剤を精製除去し、末端にヒドロキシル基を有する重合物Aの溶液を取り出した。なお、表1中に記載の配合量の単位は重量部である。

【0041】得られた重合物Aについて、数平均分子量(MN)、重量平均分子量(MW)、分子量分布、及び、末端官能基導入率を下記の評価方法を用いて測定した。数平均分子量、分子量分布、及び、末端官能基導入率の測定結果を表1に示した。

【0042】〔評価方法〕

(1) 数平均分子量及び重量平均分子量の測定

重合物Aをテトラヒドロフランを溶離液として用いたゲルパーミエーションカラムクロマトグラフにより、下記のカラムを用いて測定し、ポリスチレン標準品より得られた検量線を用いて、数平均分子量及び重量平均分子量を算出した。カラム：昭和電工社製、KF-80M×2本

(2) 分子量分布

(1)で測定した重量平均分子量と数平均分子量との比〔(MW)/(MN)〕より算出した。

【0043】(3) 末端官能基導入率

JIS K 1557に準拠して、重合物Aを無水フタル酸のピリジン溶液でエステル化した後、過剰な試薬を水酸化ナトリウム溶液で滴定することにより、ヒドロキシル基数を算出した。導入されたヒドロキシル基数の理論値に対する百分率を算出し、末端官能基導入率とした。

【0044】(実施例2)表1に記載の配合物を用い実施例1に従いビニル系単量体の重合を行った、重合終了

後、表1に記載の末端処理剤と有機錫化合物をを添加し、100℃にて8時間反応を行い重合物Bを得た以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合物Bについて、数平均分子量(MN)、重量平均分子量(MW)及び分子量分布、及び、末端官能基導入率を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示した。

【0045】(実施例3)表1に記載の配合物を用い実施例1に従いビニル系単量体の重合を行った、重合終了後、表1に記載の末端処理剤と有機錫化合物をを添加し、120℃にて4時間反応を行い重合物Cを得た以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合物Cについて、数平均分子量(MN)、重量平均分子量(MW)及び分子量分布、及び、末端官能基導入率を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示した。

【0046】(実施例4)表1に記載の配合物を用い実施例1に従いビニル系単量体の重合を行った、重合終了後、表1に記載の末端処理剤と有機錫化合物をを添加し、120℃にて4時間反応を行い重合物Dを得た以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合物Dについて、数平均分子量(MN)、重量平均分子量(MW)及び分子量分布、及び、末端官能基導入率を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示した。

【0047】(比較例1)表1に記載の配合物を用い、有機錫化合物を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合終了後、表1に記載の末端処理剤を添加し、120℃にて4時間反応を行い重合物Eを得た。得られた重合物Eについて、数平均分子量(MN)、重量平均分子量(MW)、分子量分布、及び、末端官能基導入率を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示した。

(比較例2)表1に記載の配合物を用いた以外は比較例1と同様にして重合を行った。重合終了後、表1に記載の末端処理剤を添加し、120℃にて5時間反応を行い重合物Fを得た。得られた重合物Fについて、数平均分子量(MN)、重量平均分子量(MW)、分子量分布、及び、末端官能基導入率を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示した。

【0048】

【表1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
モノマー	EHA	100	100			100	
	AN				100		
	BA			100			100
溶剤	キシレン						
	DMF				100		
	トルエン	100	100	100		100	100
ヨウ素化合物	IMB	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
末端処理剤	2AE	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
有機錫化合物	TDO	0.5	1				
	DBTDL			0.5	0.5		
重合物名		A	B	C	D	E	F
数平均分子量		11700	11600	12500	11000	11000	11500
Mw/Mn		1.75	1.77	1.74	1.73	1.66	1.7
末端官能基導入率		95	98	94	93	65	70

EHA: アクリル酸-2-エチルヘキシル
 AN: アクリロニトリル
 BA: アクリル酸ブチル
 IMB: 1,4-ビス(ヨードメチル)ベンゼン
 2AE: 2-アミノエタノール
 TDO: チンジオクタノエート
 DBTDL: ジブチルチンジラウレート

【0049】

【発明の効果】 本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法では、連鎖移動剤として上記特定の構造を有するヨウ素化合物を用いるためリビング的に反応が進み、又、ビニル系重合体を合成した後に、触媒として有機錫化合物を用い、分子内に-NR₂H基を有する上記特定の化合物を反応させるので末端ヨウ素の置換反応性を高めることができ、穏和な反応条件で末端に官能基

を容易に導入することができる。また、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、末端官能基導入率が高いので、架橋による網状化だけでなく、末端同士の架橋による鎖延長が効率的に起こるため、直鎖状に鎖延長された高分子量体を形成することができ、伸びや引っ張り強度に優れ、耐熱性、耐水性、耐久性等に優れた硬化物を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 NA28 NB05

4J100 AB01P AC03P AC23P AC37P
 AF06P AG02P AJ02P AL03P
 AL04P AL05P AL08P AL09P
 AL34P AL36P AM02P AM15P
 BA03H BA04P BA16H BA29H
 BA52H BA55H BA71H BB00H
 BC43P BC54H BC66H BC79H
 BC80H CA01 CA31 DA01
 FA03 FA04 HA25 HC43 HC47
 HC77 HC85 JA01 JA03 JA05
 JA15 JA46 JA67